

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-87062

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H05B 33/22		H05B 33/22
G02B 5/20	101	G02B 5/20
H05B 33/10		H05B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-236327

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 9 月 1 日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 小林 英和

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 木口 浩史

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外 2 名)

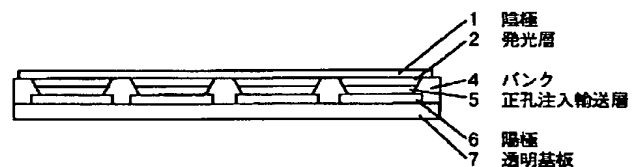
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 電界発光素子において、画素間漏電の無い製造しやすい鮮やかなカラー電界発光素子を提供する。

【解決手段】 電極間に、有機層製膜時の液相よりも臨界表面張力の小さなバンク 4 を形成し、湿式製膜法と組み合わせる。

【効果】 画素間における漏電が無くなり発光効率が向上した。また駆動時におけるクロストークが無くなった。またインクジェット法と組み合わせることにより、カラー化する際の有機層のパターニングが極めて簡単になり、ローコスト化できた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明基板上に形成された陽極をパターンニングして陽極群とした後に、前記陽極群間にバンクを形成して、前記バンク間に電荷注入輸送層そして／または発光層を液相にて形成して、その上に陰極を形成した構造の電界発光素子において、前記バンクの構成材料表面の臨界表面張力が、前記液相の臨界表面張力よりも小さいことを特徴とする電界発光素子。

【請求項 2】前記バンクの構成材料として、臨界表面張力が  $30 \text{ dyne/cm}$  以下の材料を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 3】前記バンクが、フォトリソ工程を用いてパターンニングできる高分子または高分子前駆体と、臨界表面張力が  $20 \text{ dyne/cm}$  以下の高分子または低分子材料の混合材料から成ることを特徴とする請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 4】前記低分子材料が、 $50^\circ\text{C}$  以上の加熱により高分子化することを特徴とする請求項 3 記載の電界発光素子。

【請求項 5】前記電界発光素子において、映像を形成する画素群が、異なる色に発光する発光材料を少なくとも 2 種類以上発光層としてマトリックス状に配置してなり、前記発光層をインクジェットヘッドを用いて形成することを特徴とする請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 6】前記電界発光素子において、カラーフィルターを具備していることを特徴とする請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 7】前記電界発光素子において、蛍光変換層を具備していることを特徴とする請求項 1 記載の電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばラップトップコンピュータ、テレビジョン、移動通信用のディスプレイ等に利用できる発光薄膜を用いた電界発光素子の構造および構成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機化合物の電界発光を利用した発光素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため耐衝撃性に優れる、また低駆動電圧などの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】ディスプレイ素子として、上記有機 EL 素子の用途を広げるためには、ブラウン管 (CRT) や液晶表示装置 (LCD) の例でみられるように、多色化が必要なることは明白である。

【0004】従来、EL 素子を用いて多色表示装置を作製する方法としては、例えば (1) 赤 (R)、緑

(G)、青 (B) の三原色で発光する EL 材料をマトリックス状に配置する方法 (特開昭 57-157487 号

公報、特開昭 58-147989 号公報、特開平 3-214593 号公報など)、(2) 白色で発光する EL 素子とカラーフィルターを組み合わせ RGB の三原色を取り出す方法 (特開平 1-315988 号公報、特開平 2-273496 号公報、特開平 3-194895 号公報など)、(3) 青色で発光する EL 素子と蛍光変換膜とを組み合わせ RGB の三原色に変換する方法 (特開平 3-152897 号公報) などが知られている。

【0005】しかしながら、上記 (1) の方法は、三種類の発光材料を高精細にマトリックス状に配置しなければならないために、技術的に困難で、安価に製造することができない上、三種の発光材料の寿命が一般に異なることが多いために、時間とともに色度がずれてしまうなどの欠点を有している。また、(2) の方法は、白色で発光する EL 素子の出力光の一部分をカラーフィルターで取り出して利用するものであるから、EL 光の利用効率、すなわち変換効率が低いという欠点がある。例えば、白色 EL 光が単純に強度の等しい RGB 三原色からなっていて、これから赤色をカラーフィルターを用いて取り出すものとする、最高で 33% の変換効率しか得られない。実際には、発光スペクトルや視感度などを考慮すると、これよりもかなり低い変換効率しか得られない。これらに対し、(3) の方法においては、RGB の三原色がそれぞれ 33% 以上の変換効率で得られれば、上記 (2) の方法よりも優れた方法となる。

【0006】また、正孔注入輸送層として、導電性化合物を用いると発光効率が著しく向上する事が知られている (特開平 8-031573 公報、アメリカ特許第 4356429 号など)。

30 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、(2)、

(3) いずれの方法もカラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを形成しなければならず、従来の液晶表示装置向けカラーフィルターと同様にコストアップが避けられない。このように、コストを安く抑えた上でフルカラー表示を行う方法についてはしばらく満足できる方法は提示されていなかった。

【0008】また、正孔注入層として導電性化合物を用いると、表示容量を大きくするために電極をパターンニングした際に、電極間で漏電が生じて各画素を独立して駆動することが難しくなる課題を有していた。

【0009】本発明は、このような従来技術がもつ欠点を克服するものであり、その目的は、電界発光素子のカラー化を行うための (1)、(2)、(3) いずれの方法においても安価に、しかも画素間の漏電の無い、極めて鮮やかなカラー電界発光素子を提供するところにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の電界発光素子は、透明基板上に形成された陽極をパターンニングして陽

極群とした後に、前記陽極群間にバンクを形成して、前記バンク間に電荷注入輸送層そして／または発光層を液相にて形成して、その上に陰極を形成した構造の電界発光素子において、前記バンクの構成材料表面の臨界面張力が、前記液相の臨界面張力よりも小さいことを特徴とする、さらに前記バンクの構成材料として、臨界面張力が  $30 \text{ dyne/cm}$  以下の材料を用いたことを特徴とする。この構成によれば、バンク間に電荷注入輸送層そして／または発光層を液相（大抵の展開溶媒は臨界面張力が  $30 \text{ dyne/cm}$  以上）にて形成する際に、バンクが用いる液相に対して撥水撥油性であるために、これらの層を形成する物質が画素間にまたがることなく、画素間における漏電を防止できる。またインクジェットヘッドを用いてこれらの層を形成する物質を吐出しても、大抵のインク溶媒は臨界面張力が  $30 \text{ dyne/cm}$  以上であるので必ず画素内に収まることになり、決して隣の画素を汚染することがない。そのため各画素は、用いた蛍光物質の発光色を忠実に発光することができ、極めて鮮やかなカラー表示が可能となるのである。

【0011】さらに前記バンクが、フォトレジスト工程を用いてパターンニングできる高分子前駆体と、臨界面張力が  $20 \text{ dyne/cm}$  以下の低分子または高分子材料の混合材料から成ることを特徴とする。この構成によれば、バンク形成材料として様々な材料を用いることができ、選んだ材料に表面張力の低い材料を混合することにより、先に示したものと同様の効果を生むことができる。

【0012】またさらに前記低分子材料が、 $50^\circ\text{C}$  以上の加熱により高分子化することを特徴とする。この構成により、バンク形成材料をフォトリソ工程にてパターンニングした後のエッチング工程にて前記低分子材料がエッチング時には低分子のままなのでエッチングがスムーズに進み、エッチング後において  $50^\circ\text{C}$  以上に加熱することによりバンク内低分子材料が高分子化することにより、バンク内から低分子材料が溶け出すことが無くなり、素子としての寿命に影響を与えなくなるのである。

【0013】また前記電界発光素子において、映像を形成する画素群が、異なる色に発光する発光材料を少なくとも2種類以上発光層としてマトリックス状に配置してなり、前記発光層をインクジェットヘッドを用いて形成することを特徴とする。これにより、従来の、異なる色に発光する発光材料を少なくとも2種類以上発光層としてマトリックス状に配置してなる電界発光素子において、上記撥水撥油性バンクの効果を生かすことができ、低コストで色鮮やかなカラー電界発光素子を提供できる。

【0014】また前記電界発光素子において、カラーフ

ィルターまたは蛍光変換層を具備していることを特徴とする。この構成によれば、正孔注入輸送層の形成においては、陽極上に通常の全面印刷を施しても、バンクの有する撥水撥油性により、バンク上には正孔注入輸送層ははじかれて形成されず、電極間の絶縁性は保たれる。発光層に白色発光する物質を用いてカラーフィルターと組み合わせることにより、または発光層に青色発光する物質を用いて蛍光変換層と組み合わせることにより、クロストークの無い鮮やかなカラー表示を行うことができるのである。

【0015】

【発明の実施の形態】

（実施例1）本実施例では、透明基板上に形成された陽極をパターンニングして陽極群とした後に、前記陽極群間にバンクを形成して、前記バンク間に電荷注入輸送層そして／または発光層を液相にて形成して、その上に陰極を形成した構造の電界発光素子において、前記バンクの構成材料として、臨界面張力が  $30 \text{ dyne/cm}$  以下の材料を用いた例を示す。図1に本実施例の電界発光素子の簡単な断面図を示す。

【0016】まず清浄なガラス基板上に透明電極としてITO (Indium Tin Oxide) をEB蒸着し、次にこの電極をパターンニングし、さらに図1に示すように感光性樹脂としてパーフロロオクチルエチルメタクリレートを用いてバンクを形成した。このバンク表面の臨界面張力は  $15 \text{ dyne/cm}$  であった。次に全面に正孔注入物質として銅フタロシアニンおよびエポキシプロピルトリエトキシシランの1:1混合エトキシエタノール分散溶液を印刷して10分放置し、バンク上に塗布された液を撥かせた。次に  $200^\circ\text{C}$  で5分間焼成して膜厚  $10 \text{ nm}$  とした。この上に水溶性PPV前駆体の水溶液を印刷し、10分放置した後に  $150^\circ\text{C}$  4時間焼成し膜厚  $100 \text{ nm}$  とした。

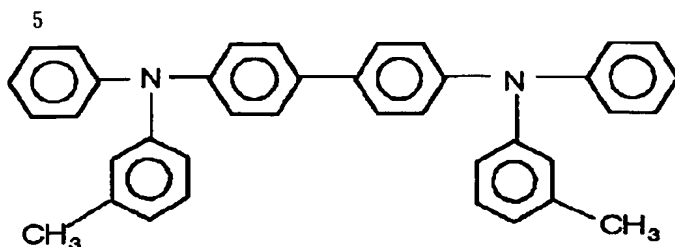
【0017】次に陰極としてMg:Ag (10:1) 合金をマスク越しにEB蒸着し、さらにエポキシ樹脂でモールドした。その他の熱硬化性樹脂や紫外線硬化樹脂、ポリシラザンを含むシリコン樹脂など、空気や湿気を遮断でき、かつ有機膜を侵さない樹脂であれば同様に用いることができる。

【0018】バンク形成材料としては、ここに示したものでなくとも、臨界面張力が  $30 \text{ dyne/cm}$  以下で光でパターンニングできる材料であれば同様に用いることができる。例えば、フッ素化アルキル基のついたメタクリレートやフッ素化したポリスチレンなどである。

【0019】正孔注入物質としては銅フタロシアニンをを用いたが、ポルフィン化合物、TPD

【0020】

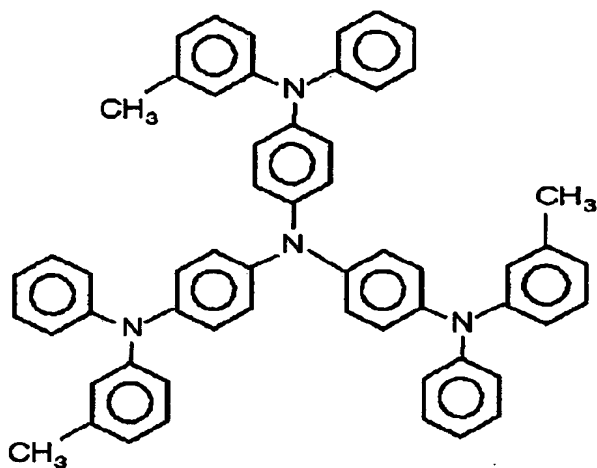
【化1】



【0021】、m-MTDATA

【0022】

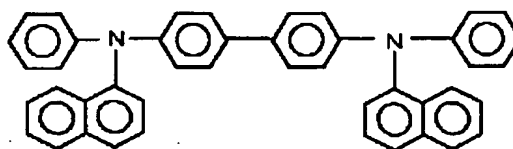
【化2】



【0023】、NPD

【0024】

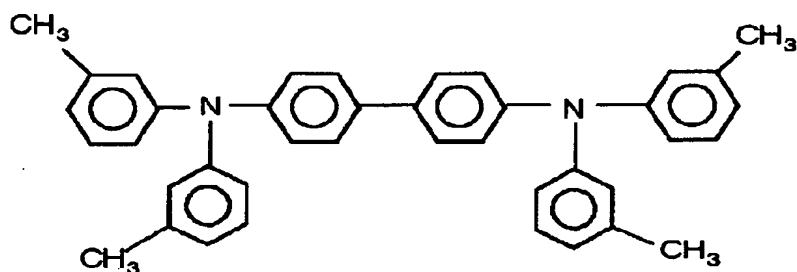
【化3】



【0025】、ポリビニルカルバゾール、TAD

【0026】

【化4】



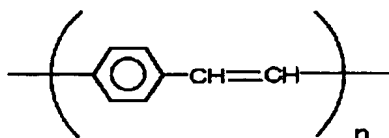
【0027】、ポリアニリン、カーボンなど、正孔注入能を有するものであれば同様に用いることができるし、この中でも導電性を有するポルフィン化合物、ポリアニリン、カーボンなどを用いた場合には撥水性バンクの効果がよく現れる。これらの化合物の混合または積層構造

としてもよい。

【0028】発光層としてはこの他、PPV

【0029】

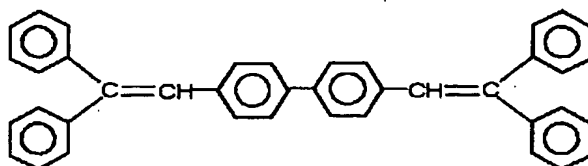
【化5】



【0030】およびその誘導体、金属のキノリノール誘導体またはアゾメチン誘導体による錯体、DPVB i

【0031】

【化6】

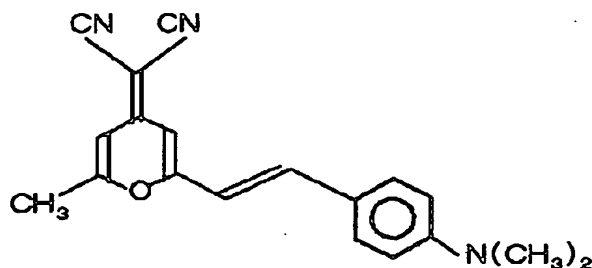


50 【0032】、テトラフェニルブタジエン、オキサジア

ゾール誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体等を用いることができるし、これらの化合物に、ペリレン、クマリン誘導体、DCM1

【0033】

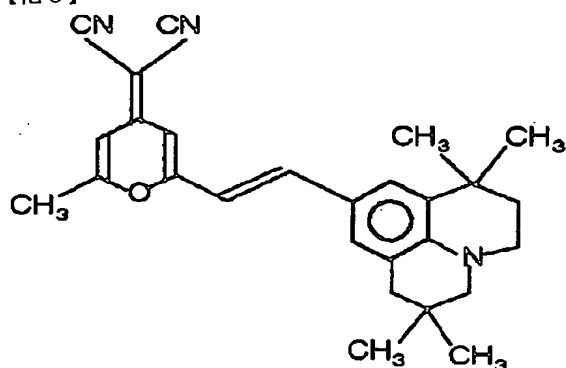
【化7】



【0034】、キナクリドン、ルブレン、DCJT

【0035】

【化8】



【0036】、ナイルレッドなどを添加してもよい。

【0037】発光層の形成方法はここに示した方法のほか、スクリーン印刷法、スピンコート法など溶液状態で製膜する方法等、発光層中に第2の化合物が拡散する方法を用いることができる。

【0038】陽極の形成にあたっては、TFT素子のようなアクティブ素子を形成しておいても同様の効果を発揮できる上に大容量表示することが可能となる。

【0039】(実施例2) 本実施例では、実施例1の構成におけるバンクが、フォトレジスト工程を用いてパターンニングできるポジ型高分子または高分子前駆体と、臨界面張力が20 dyne/cm以下の高分子または低分子材料の混合材料から成る例を示す。

【0040】用いたバンク用材料は、ポリメタクリル酸メチルをホストとして、3-パーフロロデシル-1, 2-エポキシプロパンをゲストとして10%添加したものを、実施例1と同様にバンクを形成した後、200℃で5分焼成してゲスト剤を硬化した。その後は実施例1と同様に素子を完成させた。

【0041】バンク材料のホストとしてはここに示した材料のほか、ポリメタクリル酸誘導体、ポリ(ブテン-1-スルホン)、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリメチルイソプロペニルケトン、ポリクロロアルリル酸トリフルオロエチル、ポリメチルペンテンスルホン+ノボラック樹脂など、ポジ型レジストであれば

同様に用いることができる。

【0042】またバンク材料のゲストとしては、信越化学社製KBM7103 (臨界面張力20 dyne/cm)、7803 (同15 dyne/cm)、KP801M (同8 dyne/cm) など、臨界面張力が20 dyne/cm以下のものであれば同様に用いることができる。さらに望ましくは本実施例に示したような熱硬化性を有するものであればよい。ゲスト剤硬化温度は用いる材料により最適化するとよい。

【0043】(実施例3) 本実施例では、実施例1の構成におけるバンクが、フォトレジスト工程を用いてパターンニングできるネガ型高分子または高分子前駆体と、臨界面張力が20 dyne/cm以下の高分子または低分子材料の混合材料から成る例を示す。

【0044】用いたバンク用材料は、ポリスチレンをホストとして、3-パーフロロウンデシル-1, 2-エポキシプロパンと1H, 1Hペンタデカフロロオクチルアミンの1:1混合物をゲストとして10%添加したものを、実施例1と同様にバンクを形成した後、150℃で5分焼成してゲスト剤を硬化した。その後は実施例1と同様に素子を完成させた。

【0045】バンク材料のホスト材料としては、この他エポキシ化ポリブタジエン、ポリメタクリル酸グリシジル誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ポリスチレン誘導体、クロロメチル化ポリジフェニルシロキサン、クロロメチル化ポリイソプロペニルナフタレン等、ネガ型レジストであれば同様に用いることができる。

【0046】またゲスト剤は実施例2に示したものを同様に用いることができる。

【0047】(実施例4) 本実施例では、映像を形成する画素群が、異なる色に発光する発光材料を少なくとも2種類以上発光層としてマトリックス状に配置してなり、前記発光層をインクジェットヘッドを用いて形成した例を示す。図2に本実施例の電界発光素子の簡単な断面図を示す。まず清浄なガラス基板に透明電極としてITOをEB蒸着し、次にこの電極をパターンニングし、さらに実施例2に示した感光性材料を用いてバンクを形成した。次にこの基板の表面を波長174 nmの紫外線で処理した後、この電極表面に正孔注入物質として、ポリ

20

30

40

50

アニリンのDMF溶液を印刷して5分放置した後に150℃で30分焼成した。その後青色発光物質としてポリビニルカルバゾールのDMF溶液をインクジェットヘッドで吐出して乾燥し、膜厚100nmとした。次に前記青色発光層の隣に、緑色の発光物質として水溶性PPV前駆体の水溶液をインクジェットヘッドにて吐出して乾燥し、膜厚100nmとした。次に青色と緑色の発光層の間の画素に赤色の発光物質としてポリビニルカルバゾールにDCM1(0.2mol%)添加したDMF溶液をインクジェットヘッドで吐出して加熱乾燥し、膜厚100nmとした。

【0048】こうして3色に発光する発光層をそれぞれ形成した後に、陰極としてMg:Ag(10:1)合金をマスク越しにEB蒸着し、さらにエポキシ樹脂でモールドした。

【0049】バンク材料としては、実施例1から3に示したものをそのまま用いることができる。

【0050】正孔注入材料としてはポリアニリンを用いたが、ポルフィン化合物、TPD、m-MTDATA、NPD、ポリビニルカルバゾール、TAD、ポリアニリン、カーボンなど、正孔注入能を有するものであれば同様に用いることができるし、この中でも導電性を有するポルフィン化合物、ポリアニリン、カーボンなどを用いた場合には撥水性バンクの効果がよく現れる。これらの化合物の混合または積層構造としてもよい。

【0051】発光材料としてはこの他、PPV誘導体、金属のキノリノール誘導体またはアゾメチン誘導体による錯体、DPVBi、テトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体等を用いることができるし、これらの化合物に、ペリレン、クマリン誘導体、DCM1、キナクリドン、ルブレ、DCJT、ナイルレッドなどを添加して所望の発光色とすることができる。

【0052】陽極の形成にあたっては、TFT素子のようなアクティブ素子を形成しておいても同様の効果を発揮できる上に大容量表示することが可能となる。

【0053】(実施例5)本実施例では、実施例1の電界発光素子において、カラーフィルターを具備していることを例を示した。図3に本実施例の電界発光素子の簡単な断面図を示した。

【0054】まず清浄なガラス基板に赤青緑の3原色の画素群のマトリックスからなるカラーフィルターを形成して、その上に透明電極としてITOをEB蒸着し、パターニングした。さらに図1に示すように感光性樹脂として1H, 1H, 11Hアイコサフルオロウンデシルメタクリレートを用いてバンクを形成した。次に全面に正孔注入物質として銅フタロシアニンおよびエポキシプロピルトリエトキシシランの1:1混合エトキシエタノール分散溶液を印刷して10分放置し、バンク上に塗布された液を撥かせた。次に200℃で5分間焼成して膜厚

10nmとした。この上にポリビニルカルバゾールにテトラフェニルブタジエン(5mol%)クマリン6

(0.3mol%)とDCM1(0.2mol%)を添加したDMF溶液を印刷し、10分放置した後に150℃4時間焼成し膜厚100nmとした。

【0055】次に陰極としてMg:Ag(10:1)合金をマスク越しにEB蒸着し、さらにエポキシ樹脂でモールドした。その他の熱硬化性樹脂や紫外線硬化樹脂、ポリシラザンを含むシリコン樹脂など、空気や湿気を遮断でき、かつ有機膜を侵さない樹脂であれば同様に用いることができる。

【0056】こうして作成した電界発光素子を図4に示したようにドライバー及びコントローラと接続して図5に示した駆動波形を入力して画像表示を行った。この駆動波形において、選択した画素には発光するに十分な電圧Vsで、かつ表示する階調に合わせたパルス幅の波形を印加している。選択しない画素には発光しきい電圧以下の電圧Vnが印加される。図5においてTfは1走査時間を示す。ここでは1/100デューティで駆動した。そうしたところ、鮮やかなカラー表示を行うことができた。

【0057】発光材料としてはここに示した材料のほか、単成分で白色発光できるものや、多成分系で白色発光できるものであれば同様に用いることができる。

【0058】陽極の形成にあたっては、TFT素子のようなアクティブ素子を形成しておいても同様の効果を発揮できる上に大容量表示することが可能となる。ただし駆動波形はここに示したものと異なる。

【0059】(実施例6)本実施例では前記電界発光素子において、蛍光変換層を具備した例を示す。図6に本実施例の電界発光素子の簡単な断面図を示した。

【0060】まず清浄なガラス基板に紫外～青色発光を赤緑青の3原色に変換できる蛍光変換物質をマトリックス状に形成して、その上に保護層としてPMMA層を形成した。その上に透明電極としてITOをEB蒸着し、パターニングした。さらに図1に示すように感光性樹脂として1H, 1H, 11Hアイコサフルオロウンデシルメタクリレートを用いてバンクを形成した。次に全面に正孔注入物質として銅フタロシアニンおよびエポキシプロピルトリエトキシシランの1:1混合エトキシエタノール分散溶液を印刷して10分放置し、バンク上に塗布された液を撥かせた。次に200℃で5分間焼成して膜厚10nmとした。この上にポリビニルカルバゾールにテトラフェニルブタジエン(5mol%)を添加したDMF溶液を印刷し、10分放置した後に150℃4時間焼成し膜厚100nmとした。

【0061】次に陰極としてMg:Ag(10:1)合金をマスク越しにEB蒸着し、さらにエポキシ樹脂でモールドした。その他の熱硬化性樹脂や紫外線硬化樹脂、ポリシラザンを含むシリコン樹脂など、空気や湿気を遮

断でき、かつ有機膜を侵さない樹脂であれば同様に用いることができる。

【0062】電界発光素子を製造する際に、陽極及び陰極を短冊状の陽極群（100本）および陰極群（320本）とし、図4に示したように接続した。陽極及び陰極に印加する駆動波形は図5に示した。この駆動波形において、選択した画素には発光するに十分な電圧 $V_s$ で、かつ表示する階調に合わせたパルス幅の波形を印加している。選択しない画素には発光しきい電圧以下の電圧 $V_n$ が印加される。図5において $T_f$ は1走査時間を示す。ここでは $1/100$ デューティで駆動した。こうして作成した電界発光素子を用いて画像表示を行ったところ、鮮やかなカラー表示を行うことができた。

【0063】陽極の形成にあたっては、TFT素子のようなアクティブ素子を形成しておいても同様の効果を發揮できる上に大容量表示することが可能となる。ただし駆動波形はここに示したものと異なる。

【0064】発光材料としてはここに示した材料のほかに、単成分で紫外～青色発光できるものや、多成分系で紫外～青色発光できるものであれば同様に用いることができる。

【0065】蛍光変換物質としては、青色材料にはクマリン450など、緑色材料にはクマリン153など、また赤色材料にはローダミンBなどを用いることができる。

【0066】

【発明の効果】以上本発明によれば、電界発光素子にお

いて、電極間に液相製膜時の臨界面張力よりも臨界面張力の低い材料でバンクを形成することにより、電極間における漏電の無い、色鮮やかな電界発光素子を実現できる。また非常に簡単なプロセスにより、安価に高性能な電界発光素子を製造できるようになった。このため低価格の携帯型端末、車載用等のディスプレイに応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1～3における電界発光素子の簡単な断面図。

【図2】本発明の実施例4における電界発光素子の簡単な断面図。

【図3】本発明の実施例5における電界発光素子の簡単な断面図。

【図4】本発明の実施例5および実施例6における電界発光素子の簡単な電気接続図。

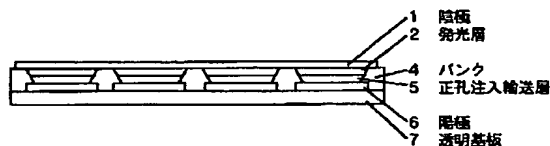
【図5】本発明の実施例5および実施例6における電界発光素子の簡単な駆動波形図。

【図6】本発明の実施例6における電界発光素子の簡単な断面図。

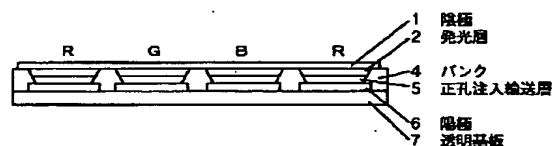
【符号の説明】

1…陰極、2…発光層、4…バンク、5…正孔注入輸送層、6…陽極、7…透明基板、8…カラーフィルター、9…蛍光変換層、12…電界発光素子、13…走査電極ドライバー、14…信号電極ドライバー、15…コントローラ。

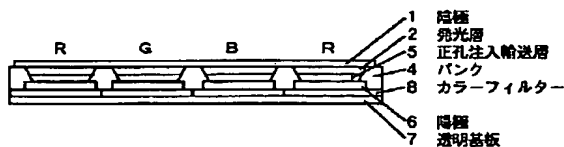
【図1】



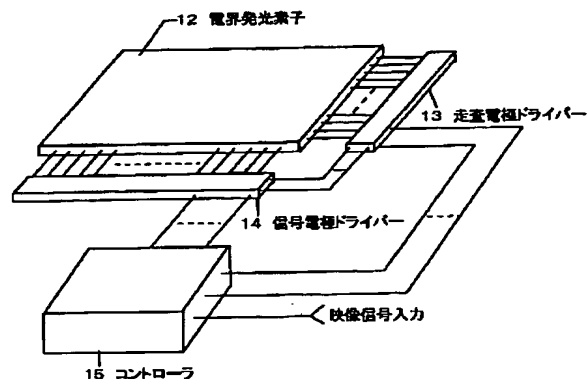
【図2】



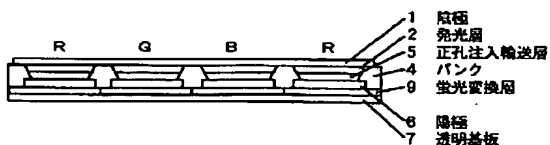
【図3】



【図4】



【図6】



【図 5】

